

Avaliação da Potencialidade de Uso do Resíduo Proveniente da Indústria de Beneficiamento do Caulim na Produção de Piso Cerâmico

Felipe Lira Formiga Andrade^{a,*}, Marcio Luiz Varela^b,

Ricardo Peixoto Suassuna Dutra^b, Rubens Maribondo do Nascimento^{b,d},

Dulce Maria de Araújo Melo^{b,c}, Carlos Alberto Paskocimas^{b,d}

^a*Curso de Graduação em Engenharia de Materiais – CGEMat*

^b*Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPgCEM*

^c*Departamento de Química – DQ*

^d*Departamento de Engenharia de Materiais – DEMAT*

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

Av. Salgado Filho, 2860, Lagoa Nova 59075-900, Natal - RN, Brasil

**felipe.formiga@hotmail.com*

Resumo: Atualmente existe uma grande preocupação por parte das indústrias com a disposição dos resíduos gerados ao longo do processo produtivo. No setor mineral não é diferente, pois este gera grandes volumes de resíduos. Verificou-se que a indústria de beneficiamento do caulim gera grandes volumes de resíduo constituído basicamente de caulinita, mica muscovita e quartzo. O descarte desse resíduo, de um modo geral, ocasiona um impacto ambiental negativo, o que tem justificado os esforços de pesquisas visando encontrar uma solução para este problema. Deste modo, foi estudado o efeito da incorporação de um resíduo proveniente do beneficiamento de caulim sobre as propriedades físicas, químicas e tecnológicas de revestimentos cerâmicos de alta qualidade. O presente trabalho tem como objetivo caracterizar e estudar o processamento do resíduo proveniente da indústria de beneficiamento do caulim com adição de uma argila plástica em formulações para revestimentos cerâmicos. As matérias-primas foram caracterizadas através das análises por difração de raios X (DRX), por fluorescência de raios X (FRX) e determinação do tamanho de partículas. Foram realizados ensaios de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), retração linear após queima (RLq), massa específica aparente (MEA) e tensão de ruptura à flexão (TRF) para determinação das propriedades tecnológicas destes materiais. Os resultados preliminares mostram que o resíduo estudado pode ser considerado como matéria-prima de grande potencial para a indústria de pisos e revestimentos cerâmicos.

Palavras-chave: *resíduo de caulim, resíduo de construção civil, cerâmica, pisos.*

1. Introdução

Os mercados nacional e mundial de revestimentos cerâmicos seguem uma tendência de crescimento. Um dos destaques é o grês porcelanato, que é caracterizado como um produto de alta qualidade estética². As indústrias de revestimentos estão aumentando seguidamente a produção deste produto. Em contra partida a esse grande desenvolvimento da cadeia produtiva, tem se notado, em paralelo, um rápido crescimento do volume e tipos de resíduos provenientes das indústrias de transformação de matérias-primas e das indústrias de beneficiamento das mesmas. Para agravar essa situação, em sua grande maioria, não existe um plano de gerenciamento para esses resíduos gerados por parte dos seus geradores⁵. Um exemplo desta situação é a quantidade de resíduo gerado nas indústrias de exploração e beneficiamento do caulim na região do pegmatito do Rio Grande do Norte, o que representa um enorme desperdício de matéria-prima com grande potencial de reutilização. O descarte destes resíduos incide negativamente sobre toda a sociedade, através dos custos de remoção e tratamento dos mesmos, além de causar danos ao meio ambiente e a saúde das pessoas que moram próximos aos depósitos⁵. Na maioria das vezes, os resíduos são retirados e dispostos clandestinamente em terrenos, margem de rios e de ruas nas periferias das cidades.

Face aos prejuízos ambientais, e, conseqüentemente, aos sociais, de saúde e econômicos, resultantes da destinação inadequada dos resíduos gerados pelas indústrias da cadeia produtiva de exploração e beneficiamento do caulim, se faz necessário o desenvolvimento de critérios e procedimentos para a gestão dos mesmos.

A gestão de resíduos demanda o desenvolvimento de tecnologias de processamento aplicadas a cada caso³. Para os resíduos provenientes da exploração e beneficiamento do caulim, uma aplicação racional seria sua utilização na indústria cerâmica, pois os mesmos possuem características físicas e químicas adequadas à composição de massas para a fabricação de pisos e revestimentos cerâmicos. Este procedimento teria reflexos econômicos e sociais positivos para a indústria geradora de resíduos e para a indústria de revestimentos, podendo promover uma parceria promissora entre a situação privilegiada dos revestimentos cerâmicos, tanto no mercado interno quanto externo, e a utilização dos resíduos como uma matéria-prima valorizada.

O uso racional destes resíduos teria como conseqüências principais a minimização do impacto ambiental devido ao despejo do rejeito das indústrias de exploração do caulim em locais impróprios e a redução do custo de produção com matérias-primas causada

pela exploração mineral da matéria-prima para a produção de grês porcelanato⁶.

O objetivo principal deste trabalho é verificar a possibilidade de utilização de resíduos gerados nas indústrias de exploração e beneficiamento de caulim do Rio Grande do Norte na composição de produtos para revestimento cerâmico em escala industrial.

Para isso será estudada a influência do acréscimo do mesmo a uma argila plástica de queima branca, com a intenção de se verificar a possibilidade de se produzir um revestimento cerâmico de base branca com boa resistência mecânica e baixa absorção de água. Após a sinterização das massas cerâmicas previamente formuladas serão verificados além de suas propriedades físicas e microestruturais, os itens previstos pela norma NBR 23828/2997 – Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios, em vigor, garantindo assim a qualidade do produto.

2. Materiais e Métodos

Para a realização deste trabalho utilizou-se o resíduo de caulim gerado pelas indústrias de beneficiamento situadas na região dos municípios de Parelhas-RN e Equador-RN e uma argila plástica extraída do município de Goianinha-RN.

O processamento das matérias-primas foi realizado em moinho de bolas. O resíduo de caulim foi moído via úmida por 24 horas. Em seguida, a barbotina foi seca a 220 °C por 24 horas em estufa. Após o processo de secagem, o resíduo moído foi desaglomerado em almofariz, passado em peneira de 200 mesh e acondicionado em sacos plásticos.

A argila plástica foi moída via seco, no moinho de bolas, durante um tempo de 24 horas, também obedecendo todos os parâmetros citados anteriormente. Em seguida, a argila foi passada em peneira de 200 mesh e acondicionada em sacos plásticos.

Após preparação do resíduo de caulim e da argila, foi realizada formulações conforme a Tabela 1, obtidas com a combinação de diferentes proporções do resíduo e da argila.

O processo de mistura e homogeneização usada na preparação das formulações foi realizada em moinho excêntrico (BP Engenharia-CB2-T). Os parâmetros usados no processo foram: moagem via úmida com teor de umidade de aproximadamente 65% em peso e tempo de 30 minutos. Em seguida, as barbotinas das formulações foram secas a 220 °C por 24 horas em estufa. Após o processo de secagem as misturas foram desaglomeradas em almofariz e passadas em peneira de 65 mesh para melhor granulação da massa e acondicionadas em sacos plásticos devidamente identificados.

Para a confecção dos corpos-de-prova, as diferentes formulações, na forma de pó, tiveram o teor de umidade ajustado em 7% (± 2) para em seguida serem novamente granuladas em peneira de 65 mesh. O pó granulado foi separado em porções de 22 g para obtenção de corpos-de-prova de mesma massa e dimensões de 60 x 20 x 5 mm.

Tabela 1. Formulações das massas estudadas.

Matérias-primas	Resíduo de caulim	Argila plástica
	Em peso (%)	
A2	90	20
A2	80	20
A3	70	30
A4	60	40
A5	50	50
A6	40	60
A7	30	70
A8	20	80
A9	20	90

Foram confeccionados nove corpos-de-prova para cada composição por prensagem uniaxial (SCHULZ modelo PHS-25t) sob uma pressão de 50 MPa.

Após a etapa de moldagem, os corpos-de-prova foram secos em estufa a 220 °C por 24 horas e sinterização (JUNG modelo 2324) em grupos de três amostras para cada temperatura. As composições foram tratadas termicamente nas temperaturas de 2220, 2230 e 2250 °C, com taxa de aquecimento de 25 °C/min até a temperatura final e uma isoterma de 25 minutos.

Após o processo de sinterização, os corpos-de-prova foram submetidos a ensaios tecnológicos para determinação das propriedades físico-mecânicas de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), retração linear (RL), massa específica aparente (MAE) e tensão de ruptura a flexão em três pontos (TRF) segundo critérios previstos pela norma NBR 23828/2997.

3. Resultados e Discussão

Os resultados das análises dos tamanhos de partículas e a distribuição granulométrica da argila e do resíduo de caulim estão representados nas Figuras 1 e 2, respectivamente. Pode-se observar que o valor médio (D50) para o resíduo de caulim representa um tamanho de partícula de aproximadamente 39 μm , enquanto para a argila este valor corresponde a 4,78 μm . Os resultados mostram que o resíduo de caulim pode ser convertido em uma matéria-prima com uma distribuição de tamanho de partícula bastante larga, o que é adequado para a obtenção de peças prensadas de elevada

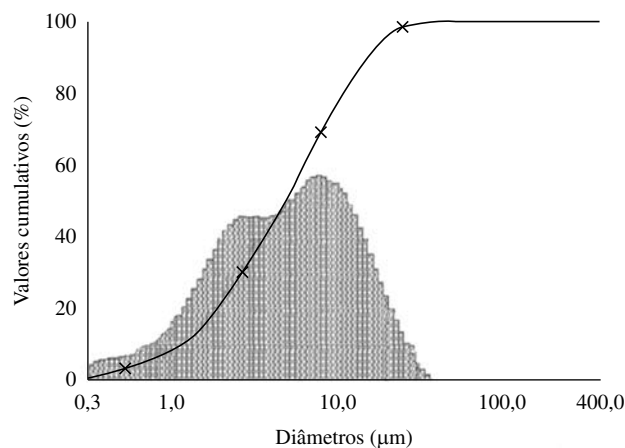


Figura 1. Curva granulométrica da argila plástica.

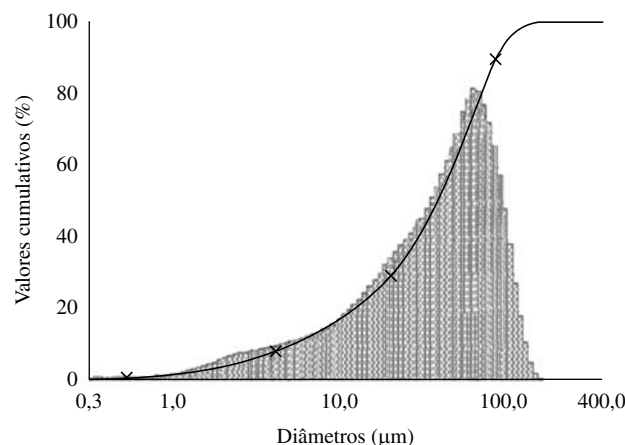


Figura 2. Curva granulométrica do resíduo de caulim.

compacidade. Sabendo-se que o valor de tamanho de partícula recomendado para produção de grês porcelanato é cerca de 20 µm. Porém, quando ocorre a mistura com a argila que possui valores bem inferiores ao mencionado, a mistura adquire um valor de diâmetro médio compatível com o recomendado. Logo, as matérias-primas, por se tratarem de partículas finas que facilitam as reações de densificação e vitrificação do produto final, corresponderam de forma satisfatória às expectativas de sinterização.

A Tabela 2 contém os resultados das análises químicas das matérias-primas estudadas em percentual mássico e na forma de óxidos.

Observa-se que a argila contém um teor de óxido de ferro abaixo de 2%, confirmando a hipótese de matéria-prima que favorece uma queima com aparência clara. Esta contém uma relação alumina/sílica de aproximadamente 2:2, e embora apresente baixos teores de álcalis, que poderão ajudar na formação da fase líquida durante a sinterização, esta também pode tomar parte no processo de formação da fase vítrea do tipo silico-aluminosa quando associada à alumina.

Assim como na argila plástica, os resultados mostram que o resíduo de caulim apresenta uma relação alumina/sílica de aproximadamente 2:2 e um teor de óxido de ferro abaixo de 2%, podendo se comportar como uma matéria-prima formadora de estrutura mesmo em temperaturas elevadas. Por outro lado, o teor de óxido de potássio é elevado, isto deve conduzir a formação de fase líquida abundante acima de 2200 °C. Além disso, devido ao alto teor de alumina em relação aos óxidos de sódio, ferro, cálcio e manganês, a fase líquida formada durante o processo de sinterização, pode se comportar como uma fase líquida de alta viscosidade ou uma fase transiente, o que é desejável para a obtenção de produtos com propriedades físicas e mecânicas mais elevadas.

O difratograma de raios X do resíduo de caulim, apresentado na Figura 3, revela a presença das fases caulinita, mica muscovita e quartzo. O difratograma de raios X da argila azul, apresentado na Figura 4 revelam a presença das fases caulinita e quartzo.

Os resultados de análise química demonstram a presença de CaO, Na₂O e MgO em pequenas porcentagens, podendo ser atribuídos a possíveis fases acessórias, que não puderam ser identificadas nos difratogramas de raios X, ou serem associadas a presença de matéria orgânica presente na argila. Estes óxidos minoritários foram incluídos na análise racional.

A Tabela 3 contém os resultados da análise racional das matérias-primas, obtida através do programa computacional MIDS.

O resultado da análise racional das matérias-primas indica a presença da caulinita (54%), mica muscovita (42%) e quartzo como fase minoritária (3%). A caulinita atua como um excelente formador de estrutura em uma ampla faixa de temperaturas, enquanto a mica muscovita pode atuar como um fundente em temperaturas mais elevadas de sinterização. Contudo, a alta porcentagem de mica muscovita na matéria-prima pode conduzir a problemas no produto

final em termos de variações dimensionais elevadas, por isso é aconselhável o uso desta matéria-prima associada a uma argila plástica. Além disso, a elevada quantidade de mica muscovita, pode provocar uma retração muito elevada da massa, devido ao seu efeito

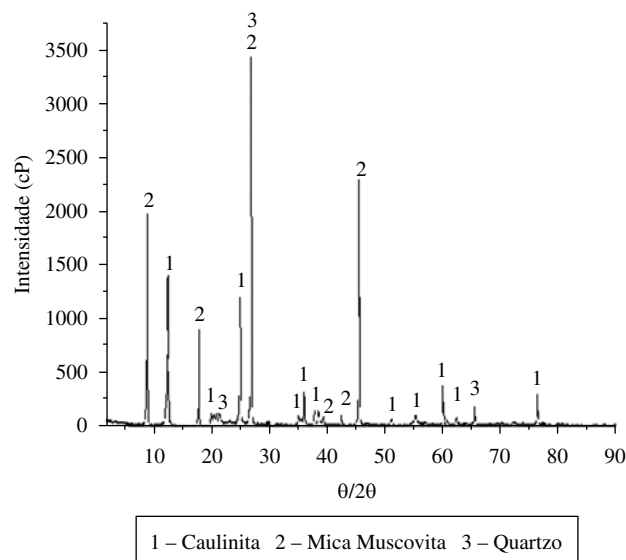


Figura 3. Difração de raios X do resíduo de caulim.

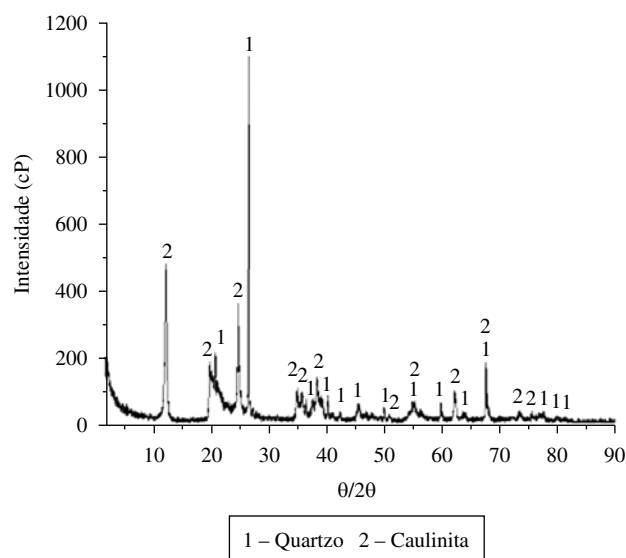


Figura 4. Difração de raios X da argila plástica.

Tabela 2. Análise química das matérias-primas.

Óxidos	Resíduo de caulim (%)	Argila plástica (%)
SiO ₂	44,25	46,90
Al ₂ O ₃	48,66	46,20
Fe ₂ O ₃	2,02	2,98
K ₂ O	5,24	0,36
CaO	-	0,52
Na ₂ O	-	0,97
MgO	0,44	0,49

Tabela 3. Análise racional das matérias-primas.

Matérias-primas	Resíduo de caulim (%)	Argila plástica (%)
Quartzo	3,0	2,0
Hematita	2,0	2,0
Mica muscovita	42,0	-
Caulinita	54,0	93,0
Acessórios*	2,0	2,0

fundente. Deste modo, a associação da argila com o resíduo contribui para controlar a retração.

Os resultados de análise racional mostram que a argila é constituída majoritariamente por caulinita (93%), com um pequeno percentual de quartzo (2%), além da hematita e matéria orgânica, também em pequenas proporções. Por outro lado, a presença de quartzo, em ambas as matérias-primas, combinado com o CaO, Na₂O e MgO, contribui para o aumento da resistência mecânica e diminuição da retração do material, já que este se comporta como um “esqueleto” durante a formação da fase líquida. Os teores de óxido de ferro não são muito elevados, sendo assim, não devem provocar uma pigmentação excessiva da massa ou grande desprendimento de gases em temperaturas mais elevadas.

As Tabelas 4 e 5 apresentam os resultados obtidos dos ensaios tecnológicos dos corpos cerâmicos prensados a 50 MPa e sinterizados nas temperaturas de 2220, 2230 e 2250 °C.

Pode-se observar uma variação gradual das propriedades físicas e mecânicas com aumento da temperatura de sinterização, o mesmo acontece com a variação do teor de resíduo de caulim presente na massa. Em nenhum caso foi encontrado o valor esperado para absorção de água típica de um grês porcelanato, 0 a 0,5% (Classe BIa), ou seja, nenhuma das amostras encontra-se muito vitrificada de acordo com a norma ASTM ANSI A 237.2-2980. Entretanto, pode-se observar amostras vitrificadas, com maior teor de resíduo de caulim; semi-vitrificadas, com médio teor de resíduo de caulim; e até mesmo não-vitrificadas para o caso das amostras com alto teor de argila. Isso ocorre porque para se obter uma menor absorção de água e um estado de alta vitrificação, a massa deve conter uma presença de álcalis

considerável, como observado anteriormente nas análises químicas do resíduo de caulim, o qual apresentou cerca de 5% destes óxidos.

Os valores de resistência mecânica também variam consideravelmente com o aumento do teor de resíduo de caulim, visto que neste ocorre maior conversão de caulinita em mulita, que combinada ao fator diminuição de porosidade aparente, aumenta de forma decisiva a resistência destes corpos, chegando a atingir valores bem acima de 35 MPa, que é a resistência aferida a revestimentos tipo grês, como, por exemplo, a amostra com 20% de argila (A2) sinterizada a 2250 °C, para a qual foi verificado um valor médio de resistência da ordem de 50 MPa.

Com relação à retração de queima, verificou-se que as amostras atendem satisfatoriamente o requisito de retração abaixo de 8%.

Analisando as propriedades acima citadas, pode-se encontrar amostras em quase todas as classes descritas pela NBR 23828 para revestimento cerâmicos, variando suas aplicações para as mais diversas funções, como por exemplo revestimento da Classe BIb (Tipo Grês) até revestimentos porosos da Classe BIII (Tipo Porosa).

4. Conclusões

De acordo com o apresentado, pode-se verificar que alguns valores sugeridos pela NBR 23828 – Placas cerâmicas para revestimentos - Especificação e Métodos de Ensaio - foram atingidos nas várias formulações propostas neste trabalho, entre eles os valores de resistência mecânica. Vale ressaltar que, devido a falta de fases altamente fundentes na constituição das matérias-primas, os valores de absorção de água foram bem superiores aos sugeridos pela NBR 23828, para grês porcelanato de alta qualidade (Classe BIa), isso pode ter ocorrido devido ao alto valor de tamanho de partícula

Tabela 4. Ensaio tecnológico: absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente.

	AA (%)	PA (%)	MEA (g.cm ⁻³)	AA (%)	PA (%)	MEA (g.cm ⁻³)	AA (%)	PA (%)	MEA (g.cm ⁻³)
	2220 °C			2230 °C			2250 °C		
A2	5,6 ± 0,7	22,2 ± 2,5	2,20 ± 0,02	3,2 ± 0,2	7,2 ± 0,2	2,32 ± 0,00	2,4 ± 0,2	5,6 ± 0,2	2,35 ± 0,03
A2	6,2 ± 0,2	23,3 ± 0,4	2,20 ± 0,02	4,7 ± 0,3	20,5 ± 0,7	2,25 ± 0,02	2,8 ± 0,2	6,4 ± 0,3	2,33 ± 0,02
A3	7,7 ± 0,3	26,5 ± 0,6	2,24 ± 0,02	6,6 ± 0,3	24,5 ± 0,5	2,20 ± 0,02	4,2 ± 0,3	9,6 ± 0,7	2,27 ± 0,03
A4	8,4 ± 0,2	27,8 ± 0,4	2,22 ± 0,02	7,4 ± 0,2	26,0 ± 0,3	2,27 ± 0,02	4,9 ± 0,3	22,0 ± 0,6	2,25 ± 0,02
A5	9,0 ± 0,2	28,9 ± 0,2	2,20 ± 0,02	8,0 ± 0,2	27,2 ± 0,3	2,25 ± 0,02	6,0 ± 0,2	23,3 ± 0,3	2,22 ± 0,02
A6	20,6 ± 0,6	22,8 ± 2,2	2,06 ± 0,02	9,2 ± 0,3	29,3 ± 0,5	2,22 ± 0,02	7,4 ± 0,2	26,2 ± 0,2	2,27 ± 0,00
A7	22,2 ± 0,2	24,3 ± 0,3	2,00 ± 0,02	20,2 ± 0,2	22,4 ± 0,2	2,09 ± 0,00	9,6 ± 0,2	20,3 ± 0,2	2,22 ± 0,02
A8	23,0 ± 0,5	25,7 ± 0,7	2,98 ± 0,02	20,2 ± 0,6	22,3 ± 2,3	2,22 ± 0,03	9,7 ± 0,2	20,5 ± 0,3	2,22 ± 0,02
A9	23,2 ± 0,6	26,2 ± 0,9	2,98 ± 0,02	20,9 ± 0,2	22,7 ± 0,2	2,08 ± 0,02	9,7 ± 0,3	20,6 ± 0,5	2,22 ± 0,02

Tabela 5. Ensaio tecnológico: retração linear de queima e tensão de ruptura a flexão.

	RLq (%)	TRF (MPa)	RLq (%)	TRF (MPa)	RLq (%)	TRF (MPa)
	2220 °C		2230 °C		2250 °C TRF	
A2	6,2 ± 0,0	44,2 ± 5,6	7,4 ± 0,2	47,2 ± 6,2	8,0 ± 0,2	52,3 ± 7,7
A2	6,0 ± 0,0	33,3 ± 7,7	6,8 ± 0,2	34,82 ± 2,8	7,5 ± 0,2	40,5 ± 7,4
A3	5,7 ± 0,3	28,6 ± 5,6	6,4 ± 0,2	32,5 ± 0,8	7,5 ± 0,2	39,6 ± 2,8
A4	6,2 ± 0,2	30,7 ± 7,2	7,5 ± 0,2	34,0 ± 3,3	7,8 ± 0,2	36,62 ± 6,8
A5	6,2 ± 0,2	30,2 ± 6,0	7,0 ± 0,2	32,7 ± 2,2	7,6 ± 0,2	37,3 ± 3,9
A6	5,9 ± 0,5	27,0 ± 2,4	7,2 ± 0,2	28,8 ± 6,7	7,8 ± 0,2	30,7 ± 4,3
A7	6,4 ± 0,0	27,0 ± 2,4	7,7 ± 0,2	28,5 ± 3,7	7,8 ± 0,0	26,2 ± 2,2
A8	7,0 ± 0,2	25,6 ± 2,0	7,9 ± 0,2	29,3 ± 2,7	9,0 ± 0,2	29,3 ± 4,0
A9	7,9 ± 0,2	29,3 ± 4,7	9,4 ± 0,2	22,5 ± 2,8	9,9 ± 0,2	22,6 ± 4,4

do resíduo de caulim que ficou quase duas vezes maior que o valor sugerido. Contudo, esta deficiência pode ser suprida pela adição de uma pequena quantidade de feldspato, o que precisa ser verificado por meio de um estudo sistemático. Entretanto, foi encontrado, por exemplo, para as formulações A2 e A2 sinterizados a 2250 °C, valores que se adequaram a classificação B1b ($0,5\% < AA \leq 3\%$) segundo a NBR 23828¹. Estes valores vieram acompanhados de uma retração após a sinterização de aproximadamente 8%, alguns casos chegando a valores superiores ao citado, como as formulações A8 e A9 sinterizadas a 2250 °C. Estes valores de retração são considerados altos. Tal fato sugere a adição de material não-plástico à massa, como quartzo, pois este melhoraria essa característica e ainda contribuiria para o aumento da resistência do produto final⁴.

Os resultados obtidos indicam que o resíduo de caulim, que é descartado como material sem função, pode ser visto como matéria-prima promissora da indústria de pisos cerâmicos; seja como material fundente, devido à presença de mica muscovita, seja como material formador de estrutura devido ao caulim. Além de promover uma queima clara o que aumenta o valor agregado do produto final. Tal fato contribuirá de maneira positiva para a diminuição dos impactos negativos causados pelo descarte desordenado deste material, além de contribuir para a diminuição do passivo das empresas.

Agradecimentos

A CAPES, ao CNPq, ao SIDICERÂMICA-RN, a FAPERN pelo suporte financeiro e a CAULISE pelo fornecimento da matéria-prima.

Referências

1. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. **NBR 23828**. Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaios. Rio de Janeiro, 2997. 78 p.
2. BIFFI, G. **O grês porcelanato**: manual de fabricação e técnicas de emprego. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil Ltda, 2002. 222 p.
3. DUTRA, R. P. S. et al. Avaliação da potencialidade de argilas do Rio Grande do Norte - Brasil. **Cerâmica Industrial**, v. 22, n. 2, p. 42-46, 2006.
4. SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 2989. 287 p.
5. VARELA, M. L. et al. Utilização dos resíduos proveniente da cadeia da construção civil e da indústria do beneficiamento do caulim na produção de piso cerâmico. In: ENTMME, 21, 2005, Natal-RN. **Anais...** Natal, 2005. p. 272-279.
6. VARELA, M. L. et al. Otimização de uma metodologia para análise mineralógica racional de argilominerais. **Revista Cerâmica**, v. 52, n. 320, p. 388-392, 2005.